Ueber Benzochinon-Sulfosäure.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von

Rupert Staeble

aus München.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung 8. März 1902.

München 1902.

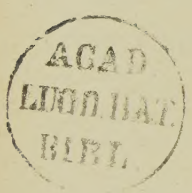
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber Benzochinon-Sulfosäure.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.



Vorgelegt von

Rupert Staeble

aus München.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung 8. März 1902.

München 1902.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0092

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Gustav Schultz, für seine freundliche Unterstützung durch werthvolle Ratschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das gewöhnliche Benzochinon entsteht bei energischer Oxydation von Anilin oder von para-substituierten Benzolderivaten, wie p-Amidophenol, Hydrochinon, p-Phenylendiamin, Benzidin, p-Anilinsulfosäure, p-Phenolsulfosäure, Anilinschwarz, Chinasäure etc.

Über die wichtigeren Derivate des Chinons sei im folgenden eine kurze Übersicht gegeben.

Halogenverbindungen.

Die Halogenverbindungen zerfallen in zwei Gruppen: Additions- und Substitutionsprodukte. Durch Addition von Halogen an Chinon in Chloroformlösung entstehen unter teilweiser oder völliger Aufhebung der Doppelbindungen Additionsprodukte. Je nach den Bedingungen werden gebildet:

Chinondichlorid, Chinontetrachlorid, Dibromid und Tetrabromid, endlich Dichloriddibromid. (Clark, American chemical journal **14**, 357, 556, 559 u. a.).

Die Halogensubstitutionsprodukte entstehen durch Oxydation entsprechender halogenisierter Benzolderivate oder durch direkte Einwirkung von Halogen auf Chinon. In diese Reihe gehören:

Monochlorchinon (aus Chlorhydrochinon mit Chromsäuregemisch: Levy und G. Schultz, Ann. **210**, 145);

Dichlorchinone, z. B. 2,5-Dichlorchinon aus 2,5-Dichlorhydrochinon durch verdünnte Salpetersäure (Levy und G. Schultz), oder aus 2,5-Dichloranilin mittels Chromsäure (Levy, Schultz);

Trichlorchinon, durch direkte Einwirkung von Chlor auf Chinon erhalten (Woskresensky); nach Graebe (Ann. **146**, 9) aus Phenol durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure entstehend;

Tetrachlorchinon (Chloranil), aus Anilin, Phenol, p-Phenylendiamin, Salicylsäure etc. durch Kaliumchlorat und Salzsäure.

In ähnlicher Weise bilden sich die entsprechenden Bromderivate:

Monobromchinon, Dibromchinon, Tribromchinon und Bromanil (aus Hydrochinon, Chinon, p-Amidophenolsulfosäure etc. durch überschüssiges Brom). Auch gemischte Halogenderivate existieren: Trichlorbromchinon (Levy, Schultz, Ann. **210**, 162).

Nitrochinone.

Nitrochinon entsteht aus 2-Nitro- 4-Amidophenol durch Chromsäure (Friedländer, Ber. **28**, 1387). Auch Halogennitrochinone sind bekannt.

Amidochinone.

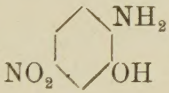
Amidochinon: das Acetylderivat $C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)O_2$ stellten Kehrmann und Bahatrian dar (Ber. **31**, 2, pag. 2399) aus Diacetamidophenol

$$C_6 \begin{cases} OH \\ NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ H_3 \\ NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{cases}$$

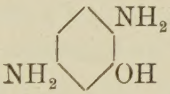
durch Oxydation zu Acetamidochinon. Die zweite Acetylgruppe liess sich nicht mehr abspalten.

Diamidochinon: Tetramethyldiamidochinon entsteht aus Chinon oder Chlorchinon und Dimethylamin (Kehrmann, Ber. **23**, 905; Mylius, Ber. **18**, 467).

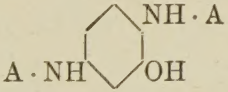
1,4-Diamidochinon erhielten Kehrmann und Betsch (Ber. **30**, 2100) aus dem Diacetylderivat des Oxyparaphenylendiamins durch Oxydation zu Diacetamidochinon und Verseifung: Nitroamidophenol



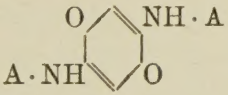
reduziert zu Oxyparaphenylendiamin



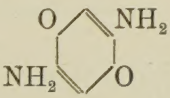
dessen Diacetylderivat



wurde oxydiert und das entstandene Diacetamidochinon



verseift zu 1,4 Diamidochinon



Triamidochinon entsteht nach Palmer und Grindley aus Pentaamidobenzol durch Einwirkung von Sauerstoff (Beilstein IV, 1317); über Dinitrodiamidochinon berichtet Nietzki, (Ber. **20**, 2115).

Anilidochinone.

2,5 Dianilidochinon (Chinonanilid)

$C_6H_2O_2(NH \cdot C_6H_5)_2$

entsteht beim Kochen von Chinon mit Anilin und Alkohol (Knapp und G. Schultz, Ann. **210**, 178). Von entsprechender Constitution sind die Chloranilidochinone:

3,6 Dichlordianilidochinon (Chloranilanilid, Knapp, Schultz, Ann. **210**, 187), Trichloranilidochinon; dann Dinitrodianilidochinone u. s. w.

Den Anilidochinonen entsprechende Verbindungen entstehen bei der Vereinigung des Chinons mit meta- oder para-Amidophenolen und mit andern Aminen.

Chinonanile.

Charakteristikum der Anile ist die Ersetzung eines oder beider Sauerstoffe der Carbonylgruppe durch Anilinreste.

Dianilinochinonanil $(C_6H_5 \cdot NH)_2 \cdot C_6H_2O \cdot (N \cdot C_6H_5)$ entsteht beim Erwärmen von Chinon mit Anilin und Eisessig (Zincke und Hagen, Ber. **18**, 787).

Azophenin (Dianilinochinondianil) $(C_6H_5 \cdot NH)_2 \cdot C_6H_2(N \cdot C_6H_5)_2$ bildet sich aus p-Nitrosophenol und salzsaurem Anilin durch 24stündiges Erhitzen auf 100° (Witt, Thomas, Journal of the chemical society **43**, 115); nach O. Fischer und Hepp, Ber. **21**, 683 bei kurzem Schmelzen von Dianilinochinon mit Anilin und salzsaurem Anilin, u. a. a. W.

Von ihm leiten sich ab:

Chlorazophenin, Trichlorazophenin, Hydrazophenin etc.

Chinonoxime.

Chinonmonoxim ist bekannt als p-Nitrosophenol. Es entsteht aus Chinon und Hydroxylamin, und hat demnach die Formel $O \cdot C_6H_4 \cdot N(OH)$. Andere Entstehungsarten weisen auf die Formel $OH \cdot C_6H_4 \cdot NO$ (Bildung

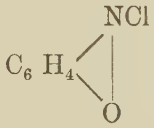
aus Phenol und salpetriger Säure, Baeyer, Ber. **7**, 964; aus Nitrosodimethylanilin durch Kochen mit Alkali). Es reagiert tautomer nach beiden Formeln.

Chinondioxim $C_6H_4(N\cdot OH)_2$ bildet sich aus p-Nitrosophenol und salzsaurem Hydroxylamin (Nietzki und Guiterman, Ber. **21**, 429).

Chinonimide.

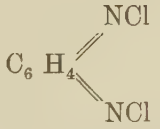
Chinonimid und Chinondiimid sind unbekannt.

Chinonchlorimid



entsteht aus p-Amidophenol und Chlorkalklösung. („Bichlorazophenol“: Schmitt und Bennewitz, J. pr. **8**, 2.)

Chinondichlordiimid



bildet sich aus salzsaurem p-Phenylendiamin durch Chlorkalklösung (Krause, Ber. **12**, 47).

Phenochinone.

Phenochinon $C_6H_4O_2\cdot 2\,C_6H_5\cdot OH$ entsteht durch direkte Vereinigung von Chinon mit Phenol (Nietzki, Ann. **215**, 134; Hesse, Ann. **200**, 251); auch beim Kochen von Phenol mit Chromsäure (Wichelhaus, Ber. **5**, 248, 846).

Phenochinon $(OH)_2\cdot C_6H_4\cdot(OC_6H_5)_2$ bildet sich aus Chinon und Natriumphenolat (Jackson, Oenslager, American chemical journal **18**, 14).

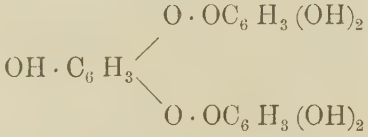
Analog dem ersten der Phenochinone entstehen

Resorcinchinon $C_6H_4O_2\cdot C_6H_4(OH)_2$ aus Chinon und Resorcin (Nietzki, Ann. **215**, 136), und

Chinhydron $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ aus Chinon und Hydrochinon. Chinhydron bildet sich auch durch gelinde Oxydation von Hydrochinon, z. B. mit Eisenchlorid (Wöhler, Ann. **51**, 153 u. a.) und bei vorsichtiger Reduktion von Chinon.

Von Chinhydron existieren viele Derivate, besonders Halogenverbindungen.

Pyrogallochinon



entsteht bei der Oxydation von Pyrogallol mit verschiedenen Oxydationsmitteln; ausserdem direkt aus Chinon und Pyrogallol (Wichelhaus, Ber. **5**, 847, Nietzki und Steinmann, Ber. **20**, 1278, u. a.).

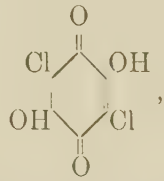
Oxychinone.

Oxychinon ist in Derivaten bekannt. (Besonders Halogen- und Anilidoderivate.)

Dioxychinon (2,5) entsteht durch Oxydation von 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzol mit Eisenchlorid (Löwy), aus Oxychinonaniliden durch verdünnte Kalilauge, u. a. a. W.

Zu seinen Derivaten zählen

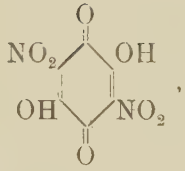
Chloranilsäure (3,6-Dichlor — 2,5-Dioxychinon)



aus Trichlorchinon oder Tetrachlorchinon durch verdünnte Kalilauge (Erdmann, Ann. **48**, 315; Gräbe, Ann. **146**, 24);

Bromanilsäure und Chlorbromanilsäure, aus den entsprechenden Brom- bezw. Chlorbromderivaten des Chinons durch Kalilauge (Levy und G. Schultz);

Nitranilsäure



entstehend nach Nietzki, Ann. **215**, 138 aus Hydrochinon und salpetriger Säure, nach Nef aus Chloranil durch concentrierte Natriumnitritlösung, u. a. a. W.

Trioxychinon (Merz und Zetter, Ber. **12**, 2040), aus salzs. Amidodiimidoresorcin mit Salzsäure unter Druck.

Tetraoxychinon entsteht bei der Oxydation von Hexaoxybenzol (Nietzki und Benckiser, Ber. **18**, 507, 1837), u. a. a. W.

Rhodizonsäure (1,2 Dioxydichinoyl) bildet sich aus Kohlenoxydkalium $C_6O_6K_6$ und verdünntem Alkohol (Heller, A. **24**, 1; **34**, 232 etc.).

Verwandt hiezu ist Trichinoyl $C_6H_{16}O_{14}$ (= $C_6O_6 + 8\,H_2O$), aus Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon oder Rhodizonsäure durch Oxydation mittels Chlor oder Salpetersäure erhalten (Leich, Ann. **124**, 34).

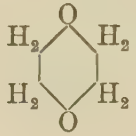
Chinoncarbonsäuren.

Die Monocarbonsäure ist noch nicht beschrieben; Rakowski und Leppert (Ber. **8**, 789) vermuten sie in einem ätherlöslichen Oxydationsprodukt der Hydrochinoncarbonsäure; Nef (Ber. **18**, 3499) schreibt: Hydrochinoncarbonsäure lässt sich nicht zu Chinoncarbonsäure oxydieren.

Dicarbonsäure und Tetracarbonsäure sind als Ester von Derivaten bekannt. (Nef, Ann. **237**, 28; **258**, 318.)

In die aliphatische Reihe greifen über:

Chinontetrahydrür (Diketohexamethylen)



und seine Carbonsäuren:

Chinontetrahydrürcarbonsäure (Succinylpropionsäure);

Chinontetrahydrürdicarbonsäure (Succinylbernsteinsäure):

$$\begin{array}{l} COOH \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot COOH \end{array}$$

Sulfosäuren des Chinons.

Von Verbindungen, welche die Sulfogruppe enthalten, sind nur bekannt:

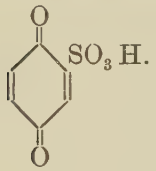
Chlordioxychinonsulfosäure, aus Trichlorhydrochinonsulfosäure beim Stehen mit Ätzkali (Gräbe, Ann. **146**, 55);

Dioxychinondisulfosäure (Euthiochronsäure), aus thiochronsaurem oder dichlorhydrochinonsulfosaurem Kali durch Kalilauge (Hesse, Ann. **114**, 318; Gräbe, Ann. **146**, 46; Greif, J. **1863**, 392).

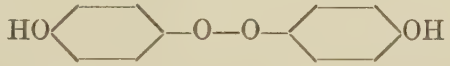
(Thiochronsäure: $(OH) \cdot C_6 (SO_4H) (SO_3H)_4$ entsteht aus Chloranil und Kaliumsulfit [Gräbe, Ann. **146**, 40], oder Bisulfit [Hesse, Ann. **114**, 313]).

Die nicht substituierte Sulfosäure des Chinons war noch nicht bekannt; in der vorliegenden Abhandlung sollen die zu ihrer Darstellung unternommenen Versuche und die hiebei gemachten Beobachtungen beschrieben werden.

Chinonsulfosäure:



Als einfachster Weg zur Gewinnung von Chinonsulfosäure erscheint direktes Sulfurieren des Chinons. Dies ist jedoch nicht durchführbar. Chinon reagiert schon mit 50 prozentiger Schwefelsäure, unter Bildung von Condensationsprodukten der Formel



(Liebermann, Ber. **18**, 967).

Über die Wirkung stärkerer Schwefelsäure berichtet Hesse (Ann. **115**, 300): „Chinon vermag nicht Verbindungen mit concentrierter Schwefelsäure zu bilden; von wasserfreier Schwefelsäure wird es zum Beispiel vollkommen verkohlt."

Ich versuchte nun, ob Behandeln mit starker rauchender Schwefelsäure (40 % SO_3) zum Ziel führe. Chinon wurde in kleinen Portionen in die mit Eis gekühlte Säure eingetragen. Hiebei bleibt es zunächst unangegriffen; plötzlich erfolgt dann an irgend einem Punkt des Gemisches energische Reaktion, wobei das Chinon unter Zischen grösstenteils verkohlt wird; ausserdem entstehen geringe Mengen eines grünlich gefärbten, in Alkohol löslichen Körpers von schlammiger Konsistenz, welcher offenbar ein Kondensationsprodukt darstellt. — Durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinon gelingt es also nicht, zur Chinonsulfosäure zu gelangen.

Auch Anwendung von Sulfurylhydroxylchlorid führt zu keinem befriedigenden Resultat. (Scheid, Ann. **218**, 229.) —

Die Ursache dieser Misserfolge ist wohl zu suchen einerseits in der eigentümlichen Bindungsart der Kohlenstoffatome im Kern des Chinonmoleküls, welche von der gewöhnlichen Benzolbindung abweicht; andererseits darin, dass Chinon Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2:1 enthält, und die Schwefelsäure, ähnlich wie bei den Kohlehydraten, diese Elemente in Form von Wasser an sich reisst unter Zerstörung des Moleküls.

Es erschien mir demnach angezeigt, von Verbindungen auszugehen, welche die Sulfogruppe bereits enthalten, und diese Verbindungen in der üblichen Weise zum entsprechenden Chinonderivat zu oxydieren.

In Betracht kämen zunächst ortho- oder meta-Anilin- oder Phenolsulfosäure. — Paraanilinsulfosäure und Paraphenolsulfosäure sind natürlich wegen der para-Stellung der Sulfogruppe auszuschliessen. Bekanntlich spalten diese beiden Säuren bei genügend energischer Oxydation die Sulfogruppe ab und bilden direkt Chinon.

Von den vier oben genannten Säuren ist die am leichtesten zugängliche, die Metanilsäure, noch wenig untersucht in Bezug auf ihr Verhalten bei der Oxydation. Beim Behandeln mit Permanganat entsteht 3,3′-Azobenzoldisulfosäure (Limpricht, Ber. **18**, 1419); ausserdem Kohlendioxyd, Schwefelsäure, Ammoniak, Oxalsäure und wenig Azoxybenzolmonosulfosäure. Berndsen (Ann. **177**, 84) fand: „α-Amidosulfobenzolsäure wird von oxydierenden Substanzen (chromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure) schon ohne Erwärmen zersetzt, wobei sich die Masse violett färbt. Bei der Destillation geht aber kein Chinon über.“

Es erschien mir nun sehr gut möglich, dass hiebei Chinonsulfosäure entsteht; das Oxydationsprodukt müsste dann, ebenso wie Chinon oder die entsprechende Naphtochinonsulfosäure (Seidel, Ber. **25**, 427) mit Anilin reagieren.

Oxydation von Metanilsäure mit Bleisuperoxyd.

Ich wählte Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel, weil bei Anwendung von Bichromat, Eisenchlorid oder Mangansuperoxyd wasserlösliche anorganische Salze, eventuell auch organische Salze entstehen, deren Gegenwart die Abscheidung des Reaktionsproduktes wesentlich erschweren dürfte. (S. a. Witt, Ber. **23**, 3154: Oxydation von Amidonaphtolsulfosäuren.)

Ich versetzte 20 g reiner Metanilsäure mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5), und trug unter Kühlung allmählich 60 g Bleisuperoxyd ein. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief violett und schliesslich dunkelrotbraun. Zugleich tritt ein an Ozon erinnernder, etwas stechender Geruch auf. Aus der entstandenen dunklen Lösung wird durch Äther nichts ausgezogen. Chinon wurde also nicht gebildet. Beim Aussalzen mit sehr viel festem Chlorkalium scheidet sich schliesslich ein braunschwarzer, amorpher Niederschlag ab, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Äther. Mit Anilin zeigt dieser Körper keine Reaktion; dagegen erweist er sich bei der qualitativen Untersuchung als stark stickstoffhaltig.

Er stellt offenbar das Kalisalz eines stickstoffhaltigen Condensationsproduktes dar; als azobenzoldisulfosaures Kali vermochte ich ihn nicht zu identifizieren. Keinesfalls gelangt man auf diesem Wege zur Sulfosäure des Chinons. —

Von Oxydationsversuchen mit Phenolsulfosäuren sah ich ab; — da es noch nicht gelang, Phenol selbst auch nur annähernd quantitativ zu Chinon zu oxydieren, bieten diese Säuren wenig Aussicht auf Erfolg.

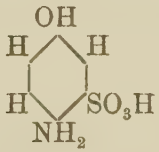
Die Bildung von Chinon, bezw. Chinonderivaten scheint leichter vor sich zu gehen, wenn der Oxydation bereits Angriffspunkte gegeben sind, wenn also zwei in Parastellung zu einander befindliche Wasserstoffatome ersetzt sind. So

wird Hydrochinon leicht zu Chinon oxydiert, meist unter Bildung des Chinhydrons als Zwischenprodukt; p-Amidophenol wird schon durch das gelinde wirkende Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Lösung quantitativ in Chinon übergeführt. (Schmitt, J. pr. **19**, 317.)

Demnach erschienen als geeignetste Ausgangsprodukte Hydrochinonsulfosäure und die Sulfosäuren des p-Amidophenols.

Von den zwei nach der Theorie möglichen p-Amidophenolsulfosäuren ist nur eine bekannt, die von Schmitt und Bennewitz (J. pr. 8, 8) dargestellte und beschriebene 4-Amidophenol-2-Sulfosäure. Es erschien von Interesse, ausserdem die bisher noch nicht bekannte isomere 4-Amidophenol-3-Sulfosäure darzustellen, und dann mit beiden Säuren vergleichende Oxydationsversuche vorzunehmen.

4-Amidophenol-3-Sulfosäure:



Die Bildung dieser Säure lässt sich mit Bestimmtheit erwarten, wenn man den aus m-Phenolsulfosäure beim Kuppeln mit Anilin erhaltenen Azokörper der Reduktion unterwirft. Nach den für die Entstehung der Azofarbstoffe geltenden Gesetzen ist anzunehmen, dass die Azogruppe in para-Stellung zum Hydroxyl der Phenolsulfosäure eintritt. Gänzlich ausgeschlossen erschien es allerdings nicht, dass auch für den einfachen Benzolring das von Gattermann und Schulze (Ber. **30**, 50) abgeleitete Gesetz Geltung habe, demzufolge bei α-Naphtolsulfosäuren und α-Naphtylaminsulfosäuren sich Farbstoffe der ortho-Reihe bilden in den Fällen,

in denen sich in ortho- oder peri-Stellung zur freien para-Stellung eine Sulfogruppe befindet. Bei diesen Säuren „schützt“ also die Sulfogruppe in 3 oder 5 die 4-Stellung gegen den Eintritt der Azogruppe.

Vorausgeschickt möge werden, dass es mir gelang, den Azokörper, bezw. die aus ihm durch Reduktion entstandene Amidosäure, als Paraderivat zu charakterisieren.

Darstellung des Farbstoffs aus meta-Phenolsulfosäure und Anilin.

Die m-Phenolsulfosäure stellte ich dar aus m-Anilinsulfosäure (Metanilsäure) durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung, und Kochen der entstandenen Lösung von Diazometanilsäure (Berndsen, Ann. **177**, 90). Diese Reaktion geht quantitativ vor sich, so dass sie sogar direkt zur volumetrischen Stickstoffbestimmung benützt wurde. Das Ende des Processes ist daran zu erkennen, dass mit alkalischer β-Naphtollösung keine Reaktion mehr eintritt, die Diazoverbindung also völlig zerstört ist.

Die bräunlich gefärbte Lösung der m-Phenolsulfosäure wurde sodann mit Diazobenzolchlorid gekuppelt. Da beim Kuppeln in sodaalkalischer Lösung teilweise Schmierenbildung eintritt, herrührend von nicht aufgenommener Diazoverbindung, empfiehlt es sich, in ätzalkalischer Lösung zu kombinieren, und nur ca. 80% der berechneten Menge Diazobenzolchlorid anzuwenden. Die beste Ausbeute wird erzielt, wenn man die sauren Lösungen der beiden Komponenten vermischt und unter Eiskühlung und fortwährendem Rühren langsam verdünnte Natronlauge zufliessen lässt bis zur schwach alkalischen Reaktion. Dann lässt man das Gemisch mehrere Stunden in der Kälte stehen, macht zum Schluss mit Salzsäure sauer und salzt die rotbraune Lösung mit festem Kochsalz aus. Man erhält so die freie Farbsäure (Anilin-azo-

m-Phenolsulfosäure) in blau-violetten stahlglänzenden Nadeln; vollkommen rein nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser oder, besser, aus ziemlich concentrierter Salzsäure. Nach dem Trocknen und Zerreiben stellt der Farbstoff ein rotes Pulver dar. Er ist sehr leicht löslich in Wasser mit gelbroter Farbe, von schwacher Färbkraft und fast ohne Affinität zu Wolle. Gechromte Wolle färbt er bräunlichgelb, ziemlich säure- und alkaliecht.

Reduktion des Farbstoffs.

Ich benützte die von Witt (Ber. **21**, 3 pag. 3471) angegebene Reduktionslösung von je 40 g Zinnchlorür auf 100 ccm reine concentrierte Salzsäure. Auf 1 g Farbstoff sind 6 ccm der Reduktionslösung zu verwenden.

Auf Grund von Vorversuchen modifizierte ich das Verfahren dahin, dass ich den Farbstoff mit dem doppelten Gewicht Wasser zum Sieden erhitzte, und dann die Zinnchlorürlösung zugab. Unter lebhaftem Aufschäumen erfolgt sofortige Reduktion. Beim Erkalten scheidet sich die Amidosäure beinahe quantitativ ab in weissen, glänzenden, meist büschelförmig gruppierten Krystallnadeln. Beim weiteren Concentrieren der Mutterlauge scheidet sich neben wenig in Lösung gebliebener Amidosäure in reichlicher Menge das Zinndoppelsalz des salzsauren Anilins ab. Es bildet derbe, zu warzenförmigen Aggregaten gruppierte Prismen. Die Reduktionsprodukte sind also auch, wenn die Reduktion bei anderer als der angegebenen Concentration vorgenommen wird, durch fraktionierte Krystallisation leicht zu trennen, ohne dass zu dem langwierigen Verfahren, das Zinn vollkommen mit Schwefelwasserstoff auszufällen, gegriffen werden muss.

4-Amidophenol-3-Sulfosäure.

Die bei der Reduktion erhaltene Säure wurde noch zweimal aus heissem Wasser krystallisiert, und der Analyse unterworfen.

Wasserbestimmung. 1,0690 g im Vacuumexsiccator getrockneter Substanz verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 105° 0,0868 g Wasser; die letzten Reste werden erst bei höherer Temperatur (120°—130°) abgegeben, wobei sich aber die Substanz allmählich dunkler färbt. Um weitergehende Zersetzung zu vermeiden, wurde die Bestimmung abgebrochen, als im ganzen 0,0878 g Wasser abgegeben worden waren. Dieser Verlust lässt auf den Gehalt von einem Molekül Krystallwasser schliessen:

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\cdot\frac{1}{2}H_2O\\NH_2\end{cases}$:	4,5% Wasser;	
$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\cdot H_2O\\NH_2\end{cases}$:	8,7% „ ;	8,2%.

Die weiteren Analysen wurden mit der krystallwasserhaltigen Substanz ausgeführt.

Schwefelbestimmung.

I. 0,2478 g gaben 0,2710 g $BaSO_4$.
II. 0,2289 g gaben 0,2611 g $BaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\cdot H_2O\\NH_2\end{cases}$:	15,5%;	I. 15,02%; II. 15,7%.

Stickstoffbestimmung.

0,2180 g lieferten bei 717 mm B und 18° T 13,7 ccm Stickstoff. Berechnet 6,77%; gefunden 6,88%.

Eigenschaften.

Die Säure krystallisiert, wie schon erwähnt, aus Wasser in feinen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln. Ebenso aus verdünntem Alkohol. Sie ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, indessen bedeutend leichter als ihre Isomeren, die fast absolut unlösliche 4-Amidophenol-2-Sulfosäure und die sehr schwer lösliche 2-Amidophenol-4-Sulfosäure. 100 Teile Wasser lösen bei 14° fast 2 Teile; von der 2,4-Säure nur 1 Teil, von der 4,2-Säure nur $^1/_{10}$ Teil. In kaltem Alkohol ist die 4,3-Säure unlöslich, ebenso in Äther. Leicht löslich ist sie in Ammoniak oder Alkalien; doch färbt sich die alkalische Lösung alsbald dunkelrotbraun; Salzsäure fällt wieder die feinen Nadeln der Amidosäure.

Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert.

Mit Eisenchlorid gibt die Säure in neutraler verdünnter Lösung eine zart bräunlich-violette Färbung; in salzsaurer Lösung tritt keine Färbung ein.

Energische Oxydation ergibt in der Hauptsache Chinon. (Über die Oxydationsversuche wird später eingehend berichtet.)

Überschuss von Brom, in der Hitze einwirkend, führt zu Bromanil, wie bei der isomeren 4,2-Säure.

In reinem getrocknetem Zustande ist die Säure vollkommen luftbeständig; ihre Lösung färbt sich bei andauerndem Kochen allmählich rötlichbraun; beim Umkrystallisieren empfiehlt sich daher Zusatz von etwas schwefliger Säure. — Beim Erhitzen der trockenen Säure im Reagensrohr tritt an den Wänden ein rotvioletter Beschlag auf unter Abspaltung der Sulfogruppe. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen (im Paraffinbade) beginnt die Säure bei 270° sich schwärzlich zu färben, und zersetzt sich bei 285° unter starkem Aufblähen, wobei ebenfalls ein violettes Sublimat auftritt.

Mit salpetriger Säure entsteht die Diazosäure (s. u.).

Beim Behandeln der Amidosäure mit Phosphorpentachlorid und darauf folgendem Zusatz von Anilin entsteht wie bei den Isomeren ein Anilid, welches in seinen Löslichkeitsverhältnissen vollkommen mit den Isomeren übereinstimmt. Dasselbe konnte indessen nicht in analysenreiner Form erhalten werden, es scheint durch Nebenprodukte verunreinigt.

Kalisalze.

Durch Aussalzen einer heiss gesättigten Lösung der Amidosäure mittels Chlorkalium liess sich das Kalisalz nicht darstellen; nach dem Auswaschen erweist sich der in feinen Nadeln ausgeschiedene Körper als kalifrei. Die Amidosäure ist zu schwach, um das Chlorkalium zu zerlegen, und wird daher als freie Säure wieder abgeschieden.

Dagegen erhielt ich das Kalisalz beim Eintragen eines kleinen Überschusses von Kaliumcarbonat in die heisse Suspension der Säure. Beim Erkalten scheidet sich nichts ab. Erst bei starkem Concentrieren krystallisieren aus der braun gefärbten Mutterlauge kleine Prismen des Salzes. Die Analyse der abgepressten und im Vacuum getrockneten Krystalle ergab:

1,5160 g verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° nur $^1/_2$% Wasser; demnach liegt kein Gehalt an Krystallwasser vor.

Kalibestimmung. 1,5 g Substanz lieferten beim Abrauchen mit concentrierter Salpetersäure 0,5805 g K_2SO_4.

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3K\\NH_2\end{cases}$:	17,18% Kalium;	17,34%.

Dieses neutrale Kalisalz ist ungemein leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Eisenchlorid färbt intensiv violett.

Durch Versetzen der Amidosäure mit weniger Kaliumcarbonat, als zur Neutralisation nötig ist, erhielt ich ein saures Kalisalz, der Analyse nach bestehend aus gleichen Molekülen von freier Säure und neutralem Salz. Beim Erkalten der Lösung schied es sich ab in kleinen rautenförmigen Krystallen, die zu quadratcentimetergrossen Rauten übereinander gelagert waren.

1,3590 g verloren, im Thermostaten auf 110° erhitzt, 0,3% Wasser; demnach liegt auch hier kein Gehalt an Krystallwasser vor.

Kalibestimmung. 1,3425 g Substanz gaben 0,2510 g K_2SO_4.

	Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\\NH_2\end{cases} + C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3K\\NH_2\end{cases}$	9,38% Kalium;	8,40%.

Dieses saure Kalisalz ist sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Eisenchlorid färbt violett.

Barytsalz.

Die in heissem Wasser suspendierte Amidosäure wurde mit der berechneten Menge kohlensauren Baryts neutralisiert. Aus der erkalteten Lösung schied sich nichts ab. Erst beim starken Einengen erhielt ich aus der dunkel gefärbten Lösung bräunliche Krystalle, flache, kleine, beiderseitig zugespitzte Prismen. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, auch in heissem, verdünntem Alkohol; unlöslich in kaltem Alkohol etc. Eisenchlorid färbt intensiv violett, concentrierte Salpetersäure scheidet sofort schwefelsauren Baryt ab. Krystallwasser ist keines vorhanden.

Barytbestimmung. 1,3048 g lieferten beim Abrauchen mit concentrierter Salpetersäure 0,5714 g $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3ba\\NH_2\end{cases}$	26,7 % Baryum;	25,9 %.

4-Diazophenol-3-Sulfosäure.

Eine Suspension der Amidosäure in Wasser wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und diazotiert bis zum Stehenbleiben der Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier. Die Säure geht hiebei, durch schwaches Erwärmen unterstützt, allmählich in Lösung; beim Erkalten scheiden sich aus der leicht rötlich gefärbten Flüssigkeit farblose, kleine, derbe Tetraëder ab. Beim Concentrieren der Mutterlauge vermehrt sich die Abscheidung, ohne dass Zersetzung unter Stickstoffentwicklung eintritt; die Diazosulfosäure ist also in kochender wässriger Lösung beständig, ebenso wie ihre beiden Isomeren. (Bennewitz, J. pr. 8, 52.)

Unter andern Versuchsbedingungen erhielt ich die Säure in farblosen Prismen krystallisiert.

Beide Modifikationen erweisen sich als identisch durch die rotgelbe Färbung mit Eisenchlorid, den bei 189° liegenden Schmelzpunkt, und dadurch, dass sie im Gegensatz zur Amidosäure ammoniakalische Silberlösung nicht mehr reduzieren. Bei der Schmelzpunktbestimmung färbt sich die Substanz allmählich schwach rötlich, um schliesslich bei 189° unter starkem Aufblähen zu einer voluminösen, grünglänzenden Masse zu schmelzen bezw. sich zu zersetzen. Je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt, lässt sich der Zersetzungspunkt zwischen 188° und 190° variieren. Beim Erhitzen der trockenen Substanz im Reagensrohr tritt wie bei der Amidosäure ein charakteristischer roter Beschlag auf.

In Wasser ist die Diazosäure ziemlich schwer löslich; unlöslich ist sie in Alkohol und Äther. Die alkalische Lösung ist sehr unbeständig.

Witt'sche Lösung reduziert die Diazosäure ebenso wie ihre Isomeren schon in der Kälte unter lebhafter Stickstoffentwicklung wieder zur Amidosäure, die in krystallinischer Form abgeschieden wird. Beim Erhitzen geht sie in Lösung und kommt beim Erkalten in prächtigen, weissen Nadeln wieder heraus.

Mit alkalischem β-Naphtol, einer alkalischen Lösung von β-naphtoldisulfosaurem Natron („R-Salz") oder K-Säure treten alsbald Kupplungsreaktionen ein, wobei sich die Flüssigkeit intensiv rot bezw. violett färbt.

Die Analysen ergaben:

Wasserbestimmung.

1,5440 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0,1280 g Wasser.

Berechnet für

$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\\N:N\cdot OH\end{cases}$ bezw. $C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_2\cdot O\\N:N\end{cases}\cdot H_2O$: 8,26 % Wasser.

Gefunden:
8,29 %.

Stickstoffbestimmung.

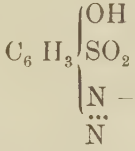
0,2368 g entwässerte Substanz gaben bei 713 mm B und 17° T 30,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_2\cdot O\\N:N\end{cases}$: 14 % Stickstoff.	13,87 %.

Constitution. Den Analysen zufolge ist diese Diazosulfosäure im entwässerten Zustande ein inneres Anhydrid:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_2\cdot O;\\N:N\end{cases}$$

nach Hantzsch' Theorie wäre sie ein betaïnähnliches inneres Anhydrid vom Diazoniumtypus, von der Konstitution, wie sie Hantzsch und Gerilowski (Ber. 28, 2004) für derartige Sulfosäuren annehmen:



Als Paraamidophenolderivat identifizierte ich die Säure, indem ich sie mit 25-prozentiger Schwefelsäure im Einschmelzrohr zwei Stunden lang auf 180° erhitzte. Hiebei geht jedenfalls primär die Abstossung der Diazogruppe vor sich; im weiteren Verlauf wird dann aus der entstandenen Hydrochinonsulfosäure die Sulfogruppe abgespalten unter Bildung von Hydrochinon.

Der nach dem Erkalten schwärzlichbraune, mit dunklen Flocken durchsetzte Inhalt des Bombenrohrs wurde mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine krystallisierte Substanz, die ich aus Wasser unter Beigabe von etwas Tierkohle umkrystallisierte. Die dadurch erhaltenen centimeterlangen, leicht bräunlich gefärbten Prismen erwiesen sich als Hydrochinon durch ihren bei 167° liegenden Schmelzpunkt (vollkommen reines Hydrochinon schmilzt bei 169°), und durch ihre charakteristische Reaktion mit Eisenchlorid in wässriger Lösung. (Bildung der grünlichglänzenden, im durchfallenden Lichte braunen Krystalle des Chinhydrons.) Dadurch sind also die Diazosulfosäure und die Amidophenolsulfosäure selbst als Derivate des p-Amidophenols charakterisiert.

Oxydationsversuche mit den Amidophenolsulfosäuren und mit Hydrochinonsulfosäure.

Es wurde nun versucht, diese neue 4-Amidophenol-3-Sulfosäure zu Chinonsulfosäure zu oxydieren. Bei der Wahl des Oxydationsmittels kamen zunächst die von Witt (Ber. **23**, 3154) und Böniger (Ber. **27**, 25) bei deren Untersuchungen über die Oxydation von Amidonaphtolsulfosäuren zu den entsprechenden Naphtochinonsulfosäuren angegebenen in Betracht. Witt gibt an, dass die zu derartigen Oxydationen sonst üblichen Reagentien (Eisenchlorid und Bichromat) hier versagen, wohl wegen der starken Affinität dieser Säuren zu den Metallen der Eisengruppe. „Reaktion lässt sich zwar konstatieren, aber Abscheidung des gebildeten Produktes gelingt auf keine Weise.“ — „Von den vielen Oxydationsmitteln, welche versucht wurden, haben sich die verdünnte Salpetersäure und das molekulare Brom als brauchbar erwiesen. Auch Bleisuperoxyd lässt sich verwenden.“

Böniger schreibt: „Salpetersäure kann ohne Änderung des Produkts ersetzt werden durch Chlor oder Brom oder auch in saurer Lösung durch Mangan- oder Bleisuperoxyd. Doch führt gerade Salpetersäure am bequemsten und vollkommen quantitativ zum Ziel. Man rührt die Säure allmählich ein in das $1^1/_2$ fache Gewicht Salpetersäure von 20 %. Unter Entwicklung von Stickoxydgasen entsteht ein dicker Brei des Ammonsalzes der Chinonsulfosäure.“

Ich versuchte nun, die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure durchzuführen, und zwar ging ich zunächst von der 4-Amidophenol-3-Sulfosäure aus.

4-Amidophenol-3-Sulfosäure und verdünnte Salpetersäure.

5 g der Amidosäure wurden allmählich eingetragen in 5 ccm kühlgehaltene verdünnte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2. Die Lösung färbt sich alsbald gelb und immer dunkler bis zum dunklen Rotbraun, unter lebhafter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs. Alles bleibt in Lösung. Zugleich ist ein deutlicher Geruch nach Blausäure wahrzunehmen. Nach längerem Stehen in der Kälte scheiden sich dunkel gefärbte Krystallkrusten ab, welche beim Abpressen auf Thon fast farblos werden. Beim Erhitzen auf Platinblech verpufft das Reaktionsprodukt. Die weitere Untersuchung ergab, dass nicht das Ammonsalz der Chinonsulfosäure vorlag, sondern die bereits beschriebene Diazophenolsulfosäure. Vor allem tritt beim Schütteln der schwach erwärmten Lösung des Produkts mit Anilin oder andern Aminen und nachherigem Ansäuern keine Reaktion ein. Eine solche Reaktion unter Bildung einer Anilidoverbindung ist für die Benzochinonsulfosäure und ihre Salze mit Bestimmtheit zu erwarten, in Analogie mit dem Verhalten der entsprechend konstituierten Naphtochinonsulfosäuren. (S. z. B. Seidel, Ber. **25**, 427). Dagegen zeigt der entstandene Körper ebenso wie die oben beschriebene Diazophenolsulfosäure rotgelbe Färbung mit Eisenchlorid, Kupplungsreaktionen mit alkalischem R-Salz oder β-Naphtol und das charakteristische Verhalten im Schmelzpunktröhrchen. (Zersetzungspunkt 189°.)

4-Amidophenol-2-Sulfosäure und verdünnte Salpetersäure.

Ich wiederholte den Versuch mit der leichter zugänglichen isomeren Säure, welche ich darstellte aus salzsaurem p-Amidophenol und rauchender Schwefelsäure nach der Angabe von Schmitt und Bennewitz im J. pr. 8, 8.

Bennewitz erwähnt, dass verdünnte Salpetersäure diese Säure umwandle in ihre Diazosäure.

Die Einwirkung der Salpetersäure kann auf zweierlei Weise gedacht werden. Entweder wirkt sie oxydierend und wird hiebei selbst zu salpetriger Säure reduziert, welch letztere dann auf den Rest der Amidosäure diazotierend einwirkt; Bennewitz hält dies für ausgeschlossen, da die Entstehung der Diazosäure auch erfolgt bei Gegenwart von Harnstoff, welcher doch die Bildung von salpetriger Säure verhindere; er gibt folgende Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\end{cases} + NO_3H = C_6H_3\begin{cases}N=N\cdot OH\\OH\\SO_3H\end{cases} + H_2O + O.$$

In beiden Fällen muss nebenbei Oxydation stattfinden. — Beim Eintragen der 4,2-Säure in verdünnte Salpetersäure zeigt sich ebenfalls Gelbfärbung und starke Gasentwicklung. Alsbald erfolgt die Abscheidung eines feinen, gelben, leicht irisierenden Niederschlags, unter allmählichem Dunkelwerden der Lösung. Auch hier tritt ein deutlicher Geruch nach Blausäure auf. — Das Reaktionsprodukt verbrennt auf dem Platinblech unter Aufblähen zu voluminöser Kohle. Es zeigt keine Reaktion mit Aminen, dagegen Kupplungsreaktionen mit alkalischem β-Naphtol, R-Salz etc.

Die zweimal aus heissem Wasser krystallisierte Substanz färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen allmählich rot: bei 162° bis 165°, etwas variabel je nach der Art des Erhitzens, schmilzt der Körper unter starkem Aufblähen zu einer voluminösen, hellbräunlichen Masse. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung rotgelb. — Vollkommen dasselbe Verhalten zeigt die aus der Amidosäure zum Vergleich mittels Nitrit und Salzsäure hergestellte Diazosäure. Der aus der Oxydationslösung direkt ausgeschiedene Körper ist also diese (im J. pr. 8, 50) beschriebene Diazophenolsulfosäure.

Die Ausbeute ist ca. 5 g der Diazosäure aus 10 g Amidosäure und 10 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2.

Das Filtrat untersuchte ich auf das etwa darin enthaltene Ammonsalz der Chinonsulfosäure. Aussalzen mit gesättigter Chlorkaliumlösung ergab keine Ausscheidung. Dagegen tritt beim Schütteln einer Probe mit Anilin oder Toluidin ein bräunlichroter Niederschlag auf, der sich in concentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Indes stammt dieser Niederschlag jedenfalls nur von in der Flüssigkeit enthaltenem Chinon her, da nach wiederholtem Ausäthern die Reaktion mit Aminen verschwindet. Aus der ätherischen Lösung erhält man nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers fast 1 g Chinon. Zugleich ist in der Oxydationslösung mit Chlorbaryum freie Schwefelsäure nachweisbar.

Die Oxydation scheint also einerseits zur Diazosäure zu führen, andererseits aber weiter als bis zur Chinonsulfosäure, welche übrigens jedenfalls als Zwischenprodukt gebildet wird. Es entsteht teils Chinon, andernteils vermutlich Nitranilsäure oder ähnlich konstituierte Derivate des Chinons, die sich dann, wie das Auftreten von Blausäure beweist, unter Zerfall des Moleküls zersetzen. (Siehe unten.)

2-Amidophenol-4-Sulfosäure und verdünnte Salpetersäure.

Ich dehnte die Versuche auch auf diese Säure aus, da ich es nicht für ausgeschlossen hielt, dass sie zu einer o-Chinon-Sulfosäure oxydierbar sei. Das Ausgangsmaterial wurde dargestellt durch Sulfurieren von o-Amidophenol-Chlorhydrat nach der Angabe von Post (Ann. **205**, 51).

Die Reaktion mit Salpetersäure tritt hier erst nach einigem Stehen oder schwachem Erwärmen ein. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der dunkelbraun gewordenen Lösung braunrot gefärbte Prismen ab. Sie zeigen keine Reaktion mit Aminen; Eisenchlorid färbt schwach rotgelb, mit einer alkalischen Lösung von β-naphtoldisulfosaurem Natrium tritt intensive Rotfärbung ein. Wenn man

die (im gepulverten Zustand rein weisse) Substanz im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, färbt sie sich allmählich rötlich, dann immer dunkler, und verkohlt schliesslich langsam ohne eigentlichen Zersetzungspunkt, und ohne sich aufzublähen.

Die zum Vergleich mittels Natriumnitrit und Salzsäure dargestellte Diazosäure verhält sich vollkommen ebenso.

Aus der von der Diazosäure abfiltrierten Oxydationslösung wird durch Chlorkalium nichts abgeschieden.

Oxydation mit verdünnter Salpetersäure führt also bei Amidophenolsulfosäuren nicht zur Chinonsulfosäure, bezw. ihrem Ammonsalz als Endprodukt; in der Hauptsache entsteht die jeweilige Diazosulfosäure. Es tritt die umgekehrte Erscheinung auf, wie bei gewissen Amidonaphtolsulfosäuren, bei denen man mittels Nitrit und Salzsäure nicht die Diazosäure erhält, sondern unter weitergehender Oxydation das Ammonsalz der entsprechenden Naphtochinonsulfosäure.

Hydrochinonsulfosäure und verdünnte Salpetersäure.

Um nun das Entstehen von Diazosäure auszuschliessen, ging ich von der nach Seyda (Ber. **16**, 688) dargestellten Hydrochinonsulfosäure aus. Nach Witt (Ber. **23**, 3156) wird Naphtohydrochinonsulfosäure durch verdünnte Salpetersäure glatt zu Naphtochinonsulfosäure oxydiert. Wegen der grossen Löslichkeit der Hydrochinonsulfosäure, die es schwer macht, dieselbe zu isolieren, benützte ich das leichter darstellbare Barytsalz. 5 g desselben wurden allmählich eingetragen in die entsprechende Menge verdünnter Salpetersäure. Bald nach Zugabe der ersten Portion tritt leichte Gelbfärbung ein; es entwickeln sich wiederum Oxyde des Stickstoffs, und in der halbzäh werdenden Flüssigkeit scheidet sich ein dicker, weisser Niederschlag ab. Dieser ist aber nicht das erwartete Barytsalz der Chinonsulfosäure; durch seine Eigenschaften

nach dem Auswaschen (absolute Unlöslichkeit in Wasser und Glühbeständigkeit) erweist er sich als schwefelsaurer Baryt. — Das Filtrat riecht wiederum deutlich nach Blausäure. Aussalzen ergibt kein Resultat; eine ausgeätherte Probe der Lösung zeigt keine Reaktion mit Aminen. Beim Eingiessen in Kalilauge färbt sich die Flüssigkeit dunkelrotgelb und scheidet nach kurzer Zeit glänzende, gelbe Krystallflitter ab, vermutlich von nitranilsaurem Kali oder einem ähnlich konstituierten Derivat des Chinons. Salpetrige Säure gibt ja bei der Einwirkung auf Hydrochinon und Derivate desselben Nitranilsäure. (Nietzki, Ann. **215**, 138; Ber. **10**, 2147.)

Im vorliegenden Fall entsteht wohl zunächst Chinonsulfosäure, welche unter dem Einfluss der Salpetersäure die Sulfogruppe abspaltet und in Chinon und seine Derivate bis zum Tetranitrochinon übergeht; dieses tauscht dann durch die hydrolytische Wirkung des Wassers oder der Kalilauge zwei Nitrogruppen um gegen Hydroxyl. (Ähnlichen Reaktionsgang s. Nietzki, Ber. **10**, 2147). Die wässrige Lösung der Nitranilsäure zersetzt sich beim Stehen und liefert Oxalsäure und Blausäure.

Verdünnte Salpetersäure erscheint dieser Versuchsreihe zufolge durchaus ungeeignet, die Oxydation von Amidophenolsulfosäuren oder Hydrochinonsulfosäure zu Chinonsulfosäure zu bewirken. Ich versuchte nun die Wirkung von molekularem Brom auf die verschiedenen Säuren.

4-Amidophenol-2-Sulfosäure und Brom.

10 g der Amidosäure wurden in Wasser suspendiert und unter Eiskühlung allmählich die berechnete Menge von 8 g Brom zugegeben. Die Lösung färbt sich bräunlich unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach zwei Stunden wurde die (stark nach Brom riechende) Flüssigkeit abgesaugt. Der Rückstand stellt zum Teil unveränderte Amidosäure dar,

ungefähr 60 % der ursprünglich angewandten Menge; zum andern Teil alkohol- und ätherlösliche gebromte Produkte.

Aus der Oxydationslösung werden durch viel Chlorkalium nach längerem Stehen in Eis geringe Mengen dunkelgefärbter krystallinischer Krusten abgeschieden, die in Äther unlöslich sind. In Wasser sind sie leicht löslich; die wässrige Lösung reagiert mit Aminen unter Abscheidung wasserunlöslicher, in concentrierter Schwefelsäure mit intensiver Färbung löslicher Niederschläge. Eisenchlorid färbt vorübergehend grünlichschwarz.

Ähnliche Resultate erhält man bei der 4-Amidophenol-3-Sulfosäure und bei Hydrochinonsulfosäure; nur sind die von dem neuen Körper durch Aussalzen gewonnenen Mengen noch geringere als bei der 4,2-Säure. — Allem Anschein nach liegt hier thatsächlich chinonsulfosaures Kali vor; indes sind die auf diesem Wege erhaltenen Mengen so geringe, die Verunreinigungen durch Halogen so bedeutende, dass die Anwendung von Brom als Oxydationsmittel in diesem speziellen Falle durchaus unrationell erscheint.

Ich versuchte nun die Wirkung von Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Lösung.

4-Amidophenol-2-Sulfosäure und Bleisuperoxyd.

Zu Grunde gelegt wurde die Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\\NH_2\end{cases} + O = C_6H_3\begin{cases}O\\SO_3(NH_4)\\O\end{cases}$$

Auf je ein Molekül Amidosäure war demnach ein Molekül Bleisuperoxyd anzuwenden. Es erwies sich indes vorteilhaft, das Oxydationsmittel im Überschuss einwirken zu lassen, auf je 5 g der Amidosäure ca. 10 g Bleisuperoxyd und die entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure. Da sich die Flüssigkeit beim Eintragen des Bleisuperoxyds stark erwärmt

und reichlich Chinon bildet, erwies sich Eiskühlung als notwendig.

40 g der Amidosäure wurden in 185 ccm gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure suspendiert, und 80 g reinstes, chlorfreies Bleisuperoxyd in kleinen Portionen unter fleissigem Schütteln eingetragen. Die Farbe der Lösung wird sofort violett. Nach zweistündigem Stehen in Eis schieden sich in der tiefviolett gefärbten Flüssigkeit glänzende Blättchen ab. Ausserdem war wieder der eigentümliche, stechende, an Ozon erinnernde Geruch zu beobachten, der auch bei der Oxydation der Metanilsäure auftrat.

Um die Reaktion zu vollenden, und die ausgeschiedenen Blättchen wieder in Lösung zu bringen, wurde nun schwach erwärmt, wobei die Farbe in rotgelb umschlägt, vom schwefelsauren Blei und dem unveränderten Bleisuperoxyd abgesaugt, und in Eis gestellt. Die Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einem steifen Brei der goldglänzenden Blättchen, die im Habitus grosse Ähnlichkeit mit Bromanil zeigen, indes in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Äther absolut unlöslich sind. Das entstandene Produkt scheint demnach die Sulfogruppe noch zu enthalten.

Beim Versetzen des Filtrates von den Blättchen mit gesättigter Chlorkaliumlösung fallen sofort in reichlicher Menge etwas dunkler gefärbte Blättchen eines Kalisalzes aus. Die Ausbeute betrug aus 40 g Amidosäure 15 g der goldglänzenden Blättchen und 25 g des Kalisalzes.

Die Produkte wurden nach dem Absaugen wiederholt mit Alkohol und Äther ausgewaschen, und zunächst qualitativ auf Stickstoff geprüft. Der ohne Aussalzen erhaltene Körper enthielt reichlich Stickstoff, das Kalisalz war vollkommen stickstoffrei. Ich schloss daraus, dass die Oxydation der 4,2-Säure fast quantitativ zum Ammonsalz der Chinonsulfosäure geführt habe.

Über die Analysen, welche diese Vermutung bestätigten, und über das Verhalten des Reaktionsproduktes (speziell gegen Amine) wird weiter unten berichtet werden.

4-Amidophenol-3-Sulfosäure und Bleisuperoxyd.

Die 4,3-Säure wurde in ganz analoger Weise mit Bleisuperoxyd oxydiert. Abscheidung eines Oxydationsproduktes erfolgt hier erst beim Versetzen mit Chlorkalium und längeren Stehen in Eis. Aus der tiefvioletten Lösung scheiden sich geringe Mengen von rotbraunen krystallinischen Krusten aus, die sich in ihren Reaktionen als vollkommen identisch erweisen mit dem aus der 4,2-Säure erhaltenen Produkt. Die Hauptmenge der Amidosäure scheint zu einem in Wasser ungemein leicht mit violetter Farbe löslichen Kondensationsprodukt oxydiert worden zu sein, welches vermutlich vollkommen dem aus der Metanilsäure mit Bleisuperoxyd erhaltenen entspricht.

Hydrochinonsulfosäure und Bleisuperoxyd.

Ich ging auch hier wieder vom Barytsalz aus, welches relativ leicht in krystallisierter Form zu erhalten ist und sich sehr luftbeständig zeigt. Zur Durchführung der Oxydation versetzte ich die heisse Lösung des Barytsalzes mit der zur Oxydation nötigen Schwefelsäure, vermehrt um die dem vorhandenen Baryum entsprechende, filtrierte vom schwefelsauren Baryt ab und behandelte die mit Eis gekühlte Lösung mit Bleisuperoxyd. Auch hier verlangt die Gleichung je ein Molekül Bleisuperoxyd auf jedes Molekül der Ausgangssäure. Ohne Anwendung von Eis verläuft die Reaktion ähnlich wie bei der 4,2-Säure: Unter starkem Erwärmen und anfangs rotbrauner, zum Schluss rein gelber Färbung bildet sich in der Hauptsache Chinon. Versetzen der ausgeätherten Lösung mit Chlorkalium führt zu keiner Abscheidung. — Auch bei

Anwendung von Eis wird die Färbung zunächst rotbraun, dann immer dunkler, und zum Schluss rein gelb. Nach schwachem Erwärmen saugte ich die leicht nach Chinon riechende Flüssigkeit von den Bleiverbindungen ab. Beim Abkühlen in Eis erfolgte keine Ausscheidung; erst bei Zugabe von Chlorkalium und längerem Stehen in Eis ward eine Krystallisation erhalten, bestehend aus rotbraunen, sehr charakteristisch zu gezackten Fächern gruppierten Nadeln. —

Wendet man eine möglichst concentrierte Lösung der Hydrochinonsulfosäure an, durch Fällen des heiss suspendierten Barytsalzes mit Schwefelsäure bereitet, so erhält man ebenfalls keine direkte Abscheidung eines Reaktionsproduktes; Chlorkalium aber erzeugt sofort eine Krystallisation von gelblich-braunen, glänzenden Blättchen, ähnlich den aus der 4,2-Säure erhaltenen. Auch hier ist die Ausbeute fast quantitativ.

Beide Oxydationsprodukte, die fächerförmig gruppierten Nadeln und die Blättchen, erweisen sich durch ihre Reaktionen als vollkommen identisch sowohl unter sich, als auch mit dem aus der 4,2-Säure erhaltenen Produkt.

2-Amidophenol-4-Sulfosäure und Bleisuperoxyd.

Bei vollkommen analog vorgenommener Oxydation färbt sich die Lösung anfangs violett, schliesslich dunkelbraunrot. Nach zweistündigem Stehen wurde die Flüssigkeit abgesaugt; ein grosser Teil der Amidosäure war unverändert geblieben. Im Filtrat erfolgt durch Chlorkalium keine Krystallabscheidung; Äther zieht aus der dunkel gefärbten Lösung nichts aus. Auch hier scheint ein ungemein leicht lösliches, stickstoffhaltiges Kondensationsprodukt entstanden zu sein, ähnlich wie bei Metanilsäure und 4-Amidophenol-3-Sulfosäure. — Beim Erwärmen der Amidosäure mit der Oxydationslösung tritt weitergehende Oxydation ein unter Zerstörung des Moleküls.

Chinonsulfosaures Ammon.

Das aus der 4-Amidophenol-2-Sulfosäure ohne Aussalzen erhaltene Produkt wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther im Vacuumexsiccator getrocknet und analysiert.

Wasserbestimmung.

1,0260 g verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° 0,5 %; die Substanz enthält demnach kein Krystallwasser, da ½ Molekül davon bereits einen Gewichtsverlust von 4,2 % bedingen würde.

Elementaranalysen.

Diese wurden ausgeführt durch Verbrennung der Substanz mit chromsaurem Blei bei Vorlage reduzierter Kupferstopfen.

I. 0,2522 g gaben 0,0916 g H_2O und 0,3264 g CO_2;
II. 0,2870 g gaben 0,1008 g H_2O und 0,3740 g CO_2.

Berechnet für

$C_6H_3\begin{cases}O\\SO_3(NH_4)\\O\end{cases}$: 3,41 % H und 35,12 % C.

Gefunden:

I. 4,04 % H und 35,3 % C,
II. 3,9 % H und 35,5 % C.

Diese Zahlen sind durchgängig ein wenig zu hoch, zeigen aber doch, dass das bei der Reaktion direkt abgeschiedene Produkt fast analysenrein ist.

Vollkommen befriedigende Resultate gab die in gleicher Weise ausgeführte Analyse der wiederholt aus Wasser krystallisierten, nunmehr in Form feiner Prismen erhaltenen Substanz.

Wasserbestimmung.

1,5036 g erlitten bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° einen Gewichtsverlust von 0,4 %; demnach enthalten auch die Prismen kein Krystallwasser.

Elementaranalyse.

I. 0,2140 g gaben 0,0700 g H_2O und 0,2752 g CO_2;
II. 0,3258 g gaben 0,1053 g H_2O und 0,4165 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
3,41 % H und 35,12 % C;	I. 3,63 % H und 35,07 % C.
	II. 3,59 % H und 34,90 % C.

Stickstoffbestimmung.

0,2528 g der feinen Prismen gaben bei 717 mm B und 23° T 17,0 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
6,83 %,	6,88 %.

Den Analysen zufolge ist also der vorliegende Körper das neutrale Ammonsalz der Chinonsulfosäure.

Eigenschaften.

Aus der Oxydationslösung krystallisiert das Produkt in dünnen, hell goldglänzenden, unterm Mikroskop meist rechtwinklig begrenzten Tafeln. Beim Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gehen die Tafeln in etwas dunkler gefärbte Prismen über. Beide Modifikationen sind sehr leicht löslich in Wasser und in heissem, verdünntem Alkohol; unlöslich in absolutem Alkohol und in Äther.

Die wässrige oder verdünnt alkoholische Lösung färbt sich beim Erhitzen schnell rot. Zugabe von Natronlauge zum Ammonsalz bewirkt rötliche Färbung der anfangs gelben Lösung, wohl unter Bildung des Natronsalzes.

Bei weiterem Zusatz tritt unter dunkelgrünbrauner Färbung Zersetzung ein. Beim Erhitzen der Flüssigkeit ist

Ammoniak nachweisbar; ebenso beim Destillieren des trockenen Salzes mit Kalk.

Eisenchloridlösung bewirkt vorübergehend grünlich-schwarze Färbung; ammoniakalische Silberlösung wird bereits in der Kälte reduziert.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennen Ammonsalz und Kalisalz unter Verpuffen und starkem Aufblähen, ähnlich wie Diazosäuren.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, färbt sich das Ammonsalz von 185° an grau; von 190° bis 195° verkohlt es allmählich.

Die Haut wird vom Ammonsalz wie vom Kalisalz vorübergehend gebräunt; auf gechromte Wolle ziehen beide in gelbbraunen Tönen (ähnlich Chinon selbst). Chinonsulfosäure hat demnach den Charakter eines Farbstoffs.

Die Reaktionen des Ammonsalzes mit Aminen, sowie die mit Hydrochinon, entsprechen den im folgenden angegebenen des Kalisalzes.

Chinonsulfosaures Kalium.

Die bei der Oxydation der 4-Amidophenol-2-Sulfosäure bezw. der Hydrochinonsulfosäure durch Aussalzen mittels Chlorkalium erhaltenen Produkte wurden nach dem Waschen und Trocknen analysiert. Die Analysen wurden ausgeführt durch Abrauchen der Substanz mit concentrierter Salpetersäure und einem Tropfen concentrierter Schwefelsäure.

Die Analyse der Blättchen aus der 4,2-Säure ergab:

Wasserbestimmung:

1 g der aus verdünntem Alkohol krystallisierten, im Vacuum getrockneten Substanz verlor bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° 1,3 mg; demnach liegt kein Gehalt an Krystallwasser vor.

Kalibestimmung.

0,9987 g gaben 0,3890 g K_2SO_4.

	Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}O\\SO_3K\\O\end{cases}$	17,25% Kalium.	17,43%.

Die Analyse der zu gezackten Fächern gruppierten Prismen aus der Hydrochinonsulfosäure gab:

Wasserbestimmung:

0,9550 g verloren im Thermostaten 1 mg; also enthalten auch die Prismen kein Krystallwasser.

Kalibestimmung.

0,9400 g gaben 0,3713 g K_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
17,25% Kalium;	17,66%.

Die Zahlen für den Kaligehalt sind etwas zu hoch, da die dem Salz anhaftenden Spuren von Chlorkalium durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol nicht völlig zu entfernen sind.

Eigenschaften.

Aus der Oxydationslösung wurde das Kalisalz mittels Chlorkalium in bräunlichgelben Blättchen oder in ungemein charakteristisch gruppierten ziegelroten Prismen erhalten. Die Blättchen lassen sich in die Prismen überführen durch Krystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol oder durch Lösen in Wasser und erneutes Fällen mit Chlorkalium.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzen sich beide bei ungefähr 235°, ohne eigentlichen Schmelzpunkt.

Beide Modifikationen sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in Äther. Die wässrige

Lösung färbt sich beim Erhitzen sofort rötlich gelb, und wird dann schnell dunkelrotbraun. Natronlauge bewirkt grünschwarze Färbung und tiefer gehende Zersetzung. Eisenchloridlösung färbt vorübergehend grünlichschwarz, ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert.

Schweflige Säure reduziert zu hydrochinonsulfosaurem Kali, indes nicht so leicht, wie sie Chinon oder Naphtochinonsulfosäuren reduziert. Ich kochte die wässrige Lösung des Kalisalzes mit schwefliger Säure und concentrierte unter fortwährendem Einleiten von Schwefeldioxyd. Aus der stark eingeengten, dunkel gewordenen Lösung schieden sich leicht bräunlich gefärbte Krystalle ab, die zum Unterschied vom Ausgangsprodukt mit Aminen keine Reaktion mehr zeigen, und die sich als hydrochinonsulfosaures Kali erweisen durch die für dasselbe charakteristische intensiv dunkelblaue Färbung mit Eisenchlorid.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Hydrochinon mit einer Lösung des Kali- oder Ammonsalzes der Chinonsulfosäure, so scheiden sich alsbald feine lange schwarzgrün glänzende Nadeln von Chinhydron ab.

Mit Aminen reagiert das Kali- wie das Ammonsalz meist schon in der Kälte unter Bildung von in Wasser unlöslichen Anilidoverbindungen. — Mit Anilin entsteht in rotgefärbter Lösung ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag, löslich in concentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe; para-Toluidin gibt carmoisinrote Färbung, beim Schütteln in der Wärme einen braunen Niederschlag, der sich in concentrierter Schwefelsäure mit intensiv dunkelblauer Farbe löst; Diphenylamin liefert nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen schmutzig blaugrünen Niederschlag, der von concentrierter Schwefelsäure unter hellblauer Färbung aufgenommen wird; m-Phenylendiamin erzeugt in wässriger Lösung intensive Rotfärbung u. s. w.

Chinonsulfosäure.

Versuche, zur freien Säure auf einem Umweg über das Barytsalz zu gelangen, waren erfolglos; dagegen entsteht die Säure bei der Oxydation von Hydrochinonsulfosäure mit Bleisuperoxyd. Aus der rotgelb gefärbten Lösung wurden durch sehr viel Alkohol und Äther nach langem Stehen einige wenige Krystalle erhalten, leicht gelblich gefärbte, durchsichtige Prismen, welche in Wasser ungemein leicht löslich sind und mit Anilin sofort unter intensiv carmoisinroter Färbung reagieren. — Diese Krystalle stellen offenbar die freie Sulfosäure des Chinons dar.

Einwirkung von Anilin auf chinonsulfosaures Salz.

Beim Kochen von Chinon mit Anilin und Alkohol entsteht 2,5-Dianilinochinon (Chinonanilid); ausserdem Hydrochinon und ein braunroter, in Alkohol löslicher Körper. (Knapp und G. Schultz, Ann. **210**, 178.)

Beim Erwärmen von Chinon mit Anilin und Eisessig entsteht Dianilinochinonanil. (Zincke und Hagen, Ber. **18**, 787.)

Aus α-Naphtochinon und Anilin entsteht in alkoholischer Lösung 2-Anilino-Naphtochinon

$$C_{10}H_5\begin{cases}O & (1)\\ NH\cdot C_6H_5 & (2)\\ O & (4)\end{cases}.$$

Naphtochinonsulfosäure bezw. ihr Ammonsalz

$$C_{10}H_5\begin{cases}O & (1)\\ SO_3(NH_4) & (2)\\ O & (4)\end{cases}$$

liefert beim Kochen mit Anilin und Alkohol eine Anilidoverbindung

$$C_{10}H_4\begin{cases}O & (1)\\ NH\cdot C_6H_5 & (3)\\ SO_3H & (?)\\ N\cdot C_6H_5 & (4)\end{cases}.$$

Beim Erhitzen über 220° sublimiert daraus β-Anilidochinon-α-Anilid:

$$C_{10}H_5\begin{cases}O & (1)\\ NH\cdot C_6H_5 & (3)\\ N\cdot C_6H_5 & (4)\end{cases}.$$

(Seidel, Ber. **25**, 427.)

Ich untersuchte nun die Einwirkung von Anilin auf das Kalisalz der Chinonsulfosäure. 25 g des in 250 ccm Alkohol suspendierten Salzes wurden mit 100 g Anilin eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Hiebei geht allmählich alles in Lösung. Nach dem Erkalten fällt verdünnte Salzsäure aus der carmoisinrot gefärbten Lösung einen dunkelbronzefarbigen krystallinischen Niederschlag, der sich aus Gruppen winziger, unter dem Mikroskop hellgelblich erscheinender Nädelchen zusammensetzt. Der neue Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, sowie in den meisten andern Lösungsmitteln.

Ein Versuch, durch Sublimieren die Sulfogruppe abzuspalten, und so die Konstitution aufzuklären, misslang. Das aus violetten, glänzenden, verästelten Nädelchen bestehende Sublimat löst sich in concentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. In kochendem Toluol löst es sich mit gelbgrüner Fluorescenz; aus der erkalteten Lösung krystallisieren zweierlei Krystalle: gelbliche lange Prismen und hellrote flache Platten; das Sublimat ist also nicht einheitlich.

Das Anilid selbst löst sich in concentrierter Schwefelsäure mit intensiv rotvioletter Färbung; beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die Lösung grünlichgelb und scheidet hellbraune Flocken ab, die sich in concentrierter Schwefel-

säure wiederum rotviolett lösen. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, beginnt das Anilid bei 305° sich bräunlichgrau zu färben; von 310° an tritt Zersetzung ein. Bei längerem Kochen mit Wasser, Alkalien oder Säuren findet Abspaltung von Anilin statt; vermutlich treten an Stelle eines oder mehrerer Anilinreste Hydroxylgruppen ein. Daraus erklärt sich auch, dass das Anilid mit Chloroform und alkoholischem Kali die Isonitrilreaktion gibt, die ihm als sekundärem oder eventuell gemischt sekundär-tertiärem Amin nicht zukäme.

Die Analysen der mit Wasser, Alkohol und Äther mehrfach gewaschenen und im Vacuum getrockneten Nädelchen ergaben:

Stickstoffbestimmung:

0,2130 g gaben bei 706 mm B und 23° T 19,0 ccm Stickstoff. Es entspricht dies einem Stickstoffgehalt von 9,3%.

Dieser Gehalt lässt darauf schliessen, dass sich drei Anilinreste mit dem Kern der Chinonsulfosäure vereinigt haben.

Die Prozentzahlen für die drei möglichen Anilinverbindungen mit zwei Anilinresten sind 8,3%, 7,91% und 7,57%, je nach der Konstitution. Bei Eintritt von drei Anilinresten sind nachfolgende Kombinationen denkbar:

I. $C_6H_2\begin{cases}N\cdot C_6H_5\\NH\cdot C_6H_5\\SO_3H\\N\cdot C_6H_5\end{cases}$ mit 9,79% N, 67,1% C und 4,43% H;

II. $C_6H\begin{cases}N\cdot C_6H_5\\NH\cdot C_6H_5\\NH\cdot C_6H_5\\SO_3H\\O\end{cases}$ mit 9,44% N, 64,7% C und 4,27% H;

III. C_6 { O, $NH \cdot C_6H_5$, $NH \cdot C_6H_5$, SO_3H, $NH \cdot C_6H_5$, O } mit 9,11% N, 62,47% C und 4,12% H.

Bei Vereinigung von vier Anilinresten mit dem Kern der Chinonsulfosäure wären die Prozentzahlen bereits 10,5% bezw. 10,8% N, 67,1% bezw. 69,2% C und 4,48% bezw. 4,61% H.

In Betracht kommen demnach nur die oben gegebenen drei Formeln.

Elementaranalysen.

I. 0,3386 g gaben 0,1374 g Wasser und 0,7725 g Kohlensäure, entsprechend 4,50% H und 62,22% C;

II. 0,2459 g gaben 0,1000 g Wasser und 0,5640 g Kohlensäure, entsprechend 4,52% H und 62,55% C.

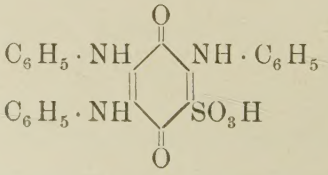
Demnach wäre dem Anilid von den oben gegebenen Formeln die Formel III zuzusprechen:

Berechnet:

9,11% N, 4,12% H und 62,47% C.

Gefunden:

I. 9,30% N, 4,50% H und 62,22% C,

II. 4,52% H und 62,55% C.

Das Anilid ist dann als Trianilidobenzochinonsulfosäure zu bezeichnen von der Formel: